

70953  
飯野

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

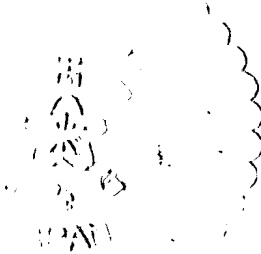
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    5 月 2 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 5 1 1 3 9  
Application Number:

[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 5 1 1 3 9 ]

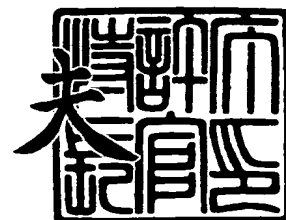
出      願      人                      京セラ株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 2 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 2 8 8 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000309531

【提出日】 平成15年 5月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 4/12

【発明者】

【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

【氏名】 杉本 幸史郎

【特許出願人】

【識別番号】 000006633

【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

【氏名又は名称】 京セラ株式会社

【代表者】 西口 泰夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005337

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層セラミックコンデンサおよびその製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも  $\text{BaTiO}_3$  を主成分とする主結晶相と、粒界及び 3 重点粒界を形成する  $\text{SiO}_2$  を主成分とする 2 次相とを含む誘電体セラミック層と、内部電極層とが交互に積層され構成された有効誘電体部と、該有効誘電体部の積層方向の上下面に重畳され、前記誘電体セラミック層と少なくとも同成分の主結晶相および 2 次相とを含む外部カバー誘電体層と、該外部カバー誘電体層を含む前記有効誘電体部の両端面に導出した内部電極層と電氣的に接続されてなる外部電極と、を具備してなる積層セラミックコンデンサにおいて、前記外部カバー誘電体層中の前記主結晶相の平均粒径が前記誘電体セラミック層中の前記主結晶相の平均粒径よりも大きく、かつ、前記外部カバー誘電体層中の前記 2 次相量が前記誘電体セラミック層中の前記 2 次相量よりも多いことを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項 2】 外部カバー誘電体層中の主結晶相の平均粒径を  $D_2$ 、誘電体セラミック層中の主結晶相の平均粒径を  $D_1$  としたときに、各主結晶相の平均粒径比  $D_2/D_1$  が  $1.1 \sim 1.5$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 3】 外部カバー誘電体層中の 2 次相量  $M_2$ 、誘電体セラミック層中の 2 次相量を  $M_1$  としたときに、各 2 次相量比  $M_2/M_1$  が  $1.01 \sim 1.5$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 4】 有効誘電体部の厚みを  $t_1$ 、外部カバー誘電体層の厚みを  $t_2$  としたときに、 $t_2/t_1 \geq 0.05$  の関係を満足することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のうちいずれか記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 5】 誘電体セラミック層厚みが  $7 \mu\text{m}$  以下でかつ積層数が 100 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちいずれか記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 6】 誘電体セラミック層及び外部カバー誘電体層を構成する主結晶相

の平均粒径  $D_1$ 、 $D_2$  が  $0.5 \mu\text{m}$  以下であること特徴とする請求項 1 乃至 5 のうちいずれか記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 7】誘電体粉末とガラス粉末とを含み積層された複数の第 1 誘電体グリーンシート間に内部電極パターンを介装してなる有効積層体と、該有効積層体の積層方向の上下面に重畳され、前記第 1 誘電体グリーンシートと同じガラス成分を含む第 2 誘電体グリーンシートからなる外部カバー層により構成される積層体を形成する工程と、該積層体を切断後焼成する工程とを具備する積層セラミックコンデンサの製法において、前記第 2 誘電体グリーンシート中の前記誘電体粉末の平均粒径を前記第 1 誘電体グリーンシート中の前記誘電体粉末の平均粒径よりも大きくし、かつ、前記第 2 誘電体グリーンシート中の前記ガラス粉末量を前記第 1 誘電体グリーンシート中の前記ガラス粉末量よりも多くしたことを特徴とする積層セラミックコンデンサの製法。

【請求項 8】第 2 誘電体グリーンシート中の誘電体粉末の平均粒径を  $D_{G2}$ 、第 1 誘電体グリーンシート中の前記誘電体粉末の平均粒径を  $D_{G1}$  としたときに、各誘電体粉末の平均粒径比  $D_{G2}/D_{G1}$  が  $1.1 \sim 1.5$  の範囲であることを特徴とする請求項 7 に記載の積層セラミックコンデンサの製法。

【請求項 9】第 2 誘電体グリーンシート中のガラス粉末量を  $M_{G2}$ 、第 1 誘電体グリーンシート中のガラス粉末量を  $M_{G1}$  としたときに、ガラス粉末量比  $M_{G2}/M_{G1}$  が  $1.01 \sim 1.5$  であることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の積層セラミックコンデンサの製法。

【請求項 10】前記第 1 誘電体グリーンシートおよび第 2 誘電体グリーンシートを構成する誘電体粉末の平均粒径  $D_{G1}$ 、 $D_{G2}$  が  $0.5 \mu\text{m}$  以下であること特徴とする請求項 7 乃至 9 のうちいずれか記載の積層セラミックコンデンサの製法。

【請求項 11】前期第 1 誘電体グリーンシートの厚みが  $8 \mu\text{m}$  以下でかつ積層数が 100 以上であることを特徴とする請求項 7 乃至 10 のうちいずれか記載の積層セラミックコンデンサの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、積層セラミックコンデンサおよびその製法に関し、特に、薄層化した誘電体セラミック層と内部電極層とが交互に積層され構成された有効誘電体部と、その上下面に重畳され前記有効誘電体部を保護する外部カバー誘電体層とを具備する積層セラミックコンデンサおよびその製法に関する。

**【0002】****【従来技術】**

近年、電子部品の小型化高機能化に伴い、積層セラミックコンデンサは小型高容量化が進められ、積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層の厚み（内部電極間距離）は $10\mu\text{m}$ 以下と薄層化され、また誘電体セラミック層及び内部電極層の積層数は100層以上と多積層化されて製造されるようになってきている。このような誘電体セラミック層の薄層化に伴い、誘電体セラミック層を構成する主結晶相の平均粒径も $1\mu\text{m}$ 程度となり、それに使用される誘電体粉末およびガラス粉末の微粒化が推し進められている。関連する特許文献を以下に示す。

**【0003】****【特許文献1】**

特開平10-241987号公報

**【0004】****【特許文献2】**

特開平9-97733号公報

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、このような微粒の誘電体粉末およびガラス粉末を用いて形成される積層セラミックコンデンサでは、図3に示すように、誘電体粉末の高い焼成収縮率のために、保護層である外部カバー誘電体層107が誘電体セラミック層101と内部電極層103を含む有効誘電体部105に比べて焼成収縮率が大きくなり、結果的に、外部カバー誘電体層107の寸法が小さくなる形状となっていた。そして、このような積層セラミックコンデンサでは焼成収縮差による歪みのために外部カバー誘電体層と有効誘電体部間や有効誘電体部間のクラックやデ

ラミネーションが発生していた。

#### 【0006】

従って、本発明は、薄層、高積層化された積層セラミックコンデンサにおいて、用いる誘電体粉末を微粒化しても、焼成収縮差による外部カバー誘電体層と有効誘電体部間や有効誘電体部間のクラックやデラミネーションを抑制できる積層セラミックコンデンサおよびその製法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明者は、少なくとも  $\text{BaTiO}_3$  を主成分とする主結晶相と、粒界及び3重点粒界を形成する  $\text{SiO}_2$  を主成分とする2次相とを含む誘電体セラミック層と、内部電極層とが交互に積層され構成された有効誘電体部と、該有効誘電体部の積層方向の上下面に重畳され、前記誘電体セラミック層と少なくとも同成分の主結晶相および2次相とを含む外部カバー誘電体層と、該外部カバー誘電体層を含む前記有効誘電体部の両端面に導出した内部電極層と電氣的に接続されてなる外部電極と、を具備してなる積層セラミックコンデンサにおいて、外部カバー誘電体層の主結晶の平均粒径を有効誘電体部の主結晶の平均粒径よりも大きくし、かつ2次相量についても外部カバー誘電体層側を有効誘電体部側よりも多くすることにより、外部カバー誘電体層と有効誘電体部の最終的な焼成収縮差を小さくすることができるとともに、用いる誘電体粉末の平均粒径を大きくしても収縮開始温度の高温側へのずれを小さくして外部カバー誘電体層と有効誘電体部間に発生する歪みを低減することができ、こうして薄層、高積層化した積層セラミックコンデンサに発生するクラックやデラミネーションを抑制できることを見出した。

#### 【0008】

即ち、本発明の積層セラミックコンデンサは、少なくとも  $\text{BaTiO}_3$  を主成分とする主結晶相と、粒界及び3重点粒界を形成する  $\text{SiO}_2$  を主成分とする2次相とを含む誘電体セラミック層と、内部電極層とが交互に積層され構成された有効誘電体部と、該有効誘電体部の積層方向の上下面に重畳され、前記誘電体セラミック層と少なくとも同成分の主結晶相および2次相とを含む外部カバー誘電

体層と、該外部カバー誘電体層を含む前記有効誘電体部の両端面に導出した内部電極層と電氣的に接続されてなる外部電極と、を具備してなる積層セラミックコンデンサにおいて、前記外部カバー誘電体層中の前記主結晶相の平均粒径が前記誘電体セラミック層中の前記主結晶相の平均粒径よりも大きく、かつ、前記外部カバー誘電体層中の前記 2 次相量が前記誘電体セラミック層中の前記 2 次相量よりも多いことを特徴とする。

#### 【0009】

また、上記積層セラミックコンデンサでは、外部カバー誘電体層中の主結晶相の平均粒径を  $D2$ 、誘電体セラミック層中の主結晶相の平均粒径を  $D1$  としたときに、各主結晶相の平均粒径比  $D2/D1$  が  $1.1 \sim 1.5$  の範囲であることが望ましい。

#### 【0010】

さらに、上記積層セラミックコンデンサでは、外部カバー誘電体層中の 2 次相量  $M2$ 、誘電体セラミック層中の 2 次相量を  $M1$  としたときに、各 2 次相量比  $M2/M1$  が  $1.01 \sim 1.5$  の範囲であることが望ましい。

#### 【0011】

また、上記積層セラミックコンデンサでは、有効誘電体部の厚みを  $t1$ 、外部カバー誘電体層の厚みを  $t2$  としたときに、 $t2/t1 \geq 0.05$  の関係を満足することが望ましい。

#### 【0012】

上記積層セラミックコンデンサでは、誘電体セラミック層厚みが  $7 \mu m$  以下でかつ積層数が 100 以上であることが望ましい。

#### 【0013】

そして、上記積層セラミックコンデンサでは、誘電体セラミック層及び外部カバー誘電体層を構成する主結晶相の平均粒径  $D1$ 、 $D2$  が  $0.5 \mu m$  以下であることが望ましい。

#### 【0014】

次に、本発明の積層セラミックコンデンサの製法は、誘電体粉末とガラス粉末とを含み積層された複数の第 1 誘電体グリーンシート間に内部電極パターンを介

装してなる有効積層体と、該有効積層体の積層方向の上下面に重畳され、前記第 1 誘電体グリーンシートと同じガラス成分を含む第 2 誘電体グリーンシートからなる外部カバー層により構成される積層体を形成する工程と、該積層体を切断後焼成する工程とを具備する積層セラミックコンデンサの製法において、前記第 2 誘電体グリーンシート中の前記誘電体粉末の平均粒径を前記第 1 誘電体グリーンシート中の前記誘電体粉末の平均粒径よりも大きくし、かつ、前記第 2 誘電体グリーンシート中の前記ガラス粉末量を前記第 1 誘電体グリーンシート中の前記ガラス粉末量よりも多くしたことを特徴とする。

#### 【0015】

このような製法によれば、外部カバー誘電体層の主結晶の平均粒径を有効誘電体部の主結晶の平均粒径よりも大きくでき、かつ 2 次相量についても外部カバー誘電体層側を有効誘電体部側よりも多くすることができ、こうして外部カバー誘電体層と有効誘電体部の最終的な焼成収縮差を小さくすることのできる積層セラミックコンデンサを容易に形成できる。即ち、用いる誘電体粉末の平均粒径を大きくしても収縮開始温度の高温側へのずれを小さくし、外部カバー誘電体層と有効誘電体部間に発生する歪みを低減することができ、薄層、高積層化してもクラックやデラミネーションの発生を抑制できる積層セラミックコンデンサを容易に作製できる。

#### 【0016】

また、上記積層セラミックコンデンサの製法では、第 2 誘電体グリーンシート中の誘電体粉末の平均粒径を  $DG2$ 、第 1 誘電体グリーンシート中の前記誘電体粉末の平均粒径を  $DG1$  としたときに、各誘電体粉末の平均粒径比  $DG2/DG1$  が  $1.1 \sim 1.5$  の範囲であることが望ましく、また、第 2 誘電体グリーンシート中のガラス粉末量を  $MG2$ 、第 1 誘電体グリーンシート中のガラス粉末量を  $MG1$  としたときに、ガラス粉末量比  $MG2/MG1$  が  $1.01 \sim 1.5$  であることが望ましい。

#### 【0017】

上記積層セラミックコンデンサの製法では、前記第 1 誘電体グリーンシートおよび第 2 誘電体グリーンシートを構成する誘電体粉末の平均粒径  $DG1$ 、 $DG2$



が  $0.5\ \mu\text{m}$  以下であることが望ましく、このような誘電体粉末により形成される前期第1誘電体グリーンシートの厚みは  $8\ \mu\text{m}$  以下で、積層数は100以上であることが望ましい。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の積層セラミックコンデンサおよびその製法について、実施の形態を示し、その特徴とするところを詳細に説明する。

#### 【0019】

図1は本発明の積層セラミックコンデンサを示す概略断面図である。

#### 【0020】

本発明の積層セラミックコンデンサは、容量発生に寄与する有効誘電体部1と、この有効誘電体部1の上下面側に配置され、容量発生に寄与しない外部カバー誘電体層3と、これら有効誘電体部1および外部カバー誘電体層3の端部に形成された外部電極5により構成されている。また、有効誘電体部1は誘電体セラミック層7と内部電極層9とが交互に積層され構成されている。

#### 【0021】

そして、有効誘電体部1の厚みを  $t_1$ 、外部カバー誘電体層3の厚みを  $t_2$  としたときに、 $t_2/t_1 \geq 0.05$  の関係を満足することが望ましいが、特に、その比率が0.1以上であり、有効誘電体部1に対して外部カバー誘電体層3の影響が大きくなる場合に本発明を適用することが好ましい。

#### 【0022】

図2は、本発明の有効誘電部と外部カバー誘電体層間の拡大断面図である。即ち、誘電体セラミック層7は、セラミック粒子からなる主結晶相11と、この主結晶相11の界面に形成された粒界13および3重点粒界15とから構成されている。主結晶相11は、少なくとも  $\text{BaTiO}_3$  を主成分とするものである。

#### 【0023】

一方、粒界13および3重点粒界15は、 $\text{SiO}_2$  を主成分とする2次相16からなる。外部カバー誘電体層3もまた、有効誘電体部1を構成する誘電体セラミック層7と同様の成分からなる主結晶相11、粒界13および3重点粒界15

からなる 2 次相 16 により構成されている。

【0024】

そして、本発明では、外部カバー誘電体層 3 中の主結晶相 11 の平均粒径  $D_2$  が、前記誘電体セラミック層 7 の主結晶相 11 の平均粒径  $D_1$  よりも大きいこと、および、前記外部カバー誘電体層 3 中の 2 次相量  $M_2$  が、前記誘電体セラミック層 7 中の 2 次相量  $M_1$  よりも多いことが重要である。

【0025】

具体的には、外部カバー誘電体層 3 の主結晶相 11 の平均粒径  $D_2$  が誘電体セラミック層 7 の主結晶相 11 の平均粒径  $D_1$  の 1.1 ~ 1.5 倍であることが望ましく、特に、1.2 ~ 1.4 倍がより望ましい。

【0026】

また、外部カバー誘電体層 3 中の 2 次相量  $M_2$  が誘電体セラミック層 7 中の 2 次相量  $M_1$  の 1.01 ~ 1.5 倍であることが望ましく、特に、1.05 ~ 1.4 倍がより望ましい。

【0027】

つまり、本発明では、焼成前の誘電体粉末の平均粒径について、外部カバー誘電体層 3 側の平均粒径  $D_{G2}$  を、誘電体セラミック層 7 側の平均粒径  $D_{G1}$  よりも大きくすることで、焼成前の密度が大きくなり焼成収縮量が小さくなるとともに、外部カバー誘電体層 3 の焼結開始温度が高温側へシフトしてしまうが、外部カバー誘電体層 3 側の誘電体粉末の平均粒径  $D_{G2}$  を大きくした分、酸化ケイ素を主成分とする 2 次相量  $M_2$  となるガラス粉末量  $M_{G1}$  を誘電体セラミック層 7 側の 2 次相量  $M_1$  となるガラス粉末量  $M_{G1}$  よりも多くすることにより、収縮開始温度を低温化でき、有効誘電体部 1 の焼成温度に対する収縮曲線に近づけることが可能になる。

【0028】

従って、焼成収縮開始温度の違いによる有効誘電体部 1 と外部カバー誘電体層 3 間の界面に発生する歪みを抑制して、界面に発生する剥離、及び近傍に発生する内部電極層 9 と誘電体セラミック層 7 間にクラックやデラミネーションのない積層セラミックコンデンサを歩留まり良く製造することが可能となる。

## 【0029】

なお、本発明において、主結晶相 11 の平均粒径  $D_1$ 、 $D_2$  は磁器断面を電子顕微鏡観察後インターセプト法により求めたものである。具体的には、写真内の  $30\mu\text{m}$  角の領域の対角線方向の長さを、その線上に存在する粒子数で割ったものである。

## 【0030】

また誘電体セラミック層 7 の厚みは  $7\mu\text{m}$  以下、特に、 $5\mu\text{m}$  以下、更には、 $3\mu\text{m}$  以下がより望ましく、積層数は 100 層以上、特に、150 層以上、更には 200 層であることが望ましい。このように誘電体セラミック層 7 の厚みを薄層化しかつ積層数を高めることにより積層セラミックコンデンサの静電容量を高めることができる。

## 【0031】

そして、誘電体セラミック層 7 及び外部カバー誘電体層 3 を構成する主結晶相 11 の平均粒径  $D_2$ 、 $D_1$  が  $0.5\mu\text{m}$  以下、特に、 $0.3\mu\text{m}$  以下であることがより望ましく、結果として、本発明は、このように誘電体セラミック層 7 や外部カバー誘電体層 3 を構成する主結晶相の平均粒径  $D_2$ 、 $D_1$  が小さくなる積層セラミックコンデンサに好適となる。

## 【0032】

一方、内部電極層 9 の厚みは、有効誘電体部 1 に対する内部電極層 9 の歪み応力の影響を低減するという理由から、 $5\mu\text{m}$  以下、特に、 $3\mu\text{m}$  以下、更には  $2\mu\text{m}$  以下がより望ましい。

## 【0033】

内部電極層 9 は、小型高容量の積層セラミックコンデンサの低コスト化を図る上で  $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Ag-Pd}$  などの金属のうちいずれか 1 種もしくはこれらの合金であることが望ましく、特に、主成分である  $\text{BaTiO}_3$  との同時焼成を可能にできるという点で  $\text{Ni}$  がより望ましい。

## 【0034】

次に、本発明の積層セラミックコンデンサの製法について詳述する。

## 【0035】

先ず、例えばBaTiO<sub>3</sub>系の誘電体粉末と、少なくともSiO<sub>2</sub>を所定量含有するガラス粉末及び各種微量の添加剤を、バインダを含む分散媒に分散させてセラミックスラリを得る。次に、得られたスラリを公知のコーター、例えばドクターブレード等を用いてシート成形を行い、焼成後に誘電体セラミック層7となる第1誘電体グリーンシートを得る。

#### 【0036】

また、焼成前の前記積層体を構成する外部カバー層となる、つまり、焼成後に外部カバー誘電体層3となる第2誘電体グリーンシートもまた、上記第1誘電体グリーンシートと同様の手順で作製される。

#### 【0037】

そして、本発明では、第2誘電体グリーンシート中の誘電体粉末の平均粒径が、第1誘電体グリーンシート中の誘電体粉末よりも大きいこと、および、第2誘電体グリーンシート中のガラス粉末量MG2が、第1誘電体グリーンシート中のガラス粉末量MG1よりも多いことが重要である。

#### 【0038】

具体的には、第2誘電体グリーンシート中の誘電体粉末の平均粒径DG2が第1誘電体グリーンシート中の誘電体粉末の平均粒径DG1の平均粒径の1.1～1.5倍であることが望ましく、特に、1.2～1.4倍がより望ましい。

#### 【0039】

また、第2誘電体グリーンシート中のガラス粉末量MG2が第1誘電体グリーンシート中のガラス粉末量MG1の1.01～1.5倍であることが望ましく、特に、1.05～1.4倍とすることがより望ましい。

#### 【0040】

このことにより平均粒径を大きな誘電体粉末を用いた第2誘電体グリーンシートの収縮開始温度の高温化をガラス粉末の増量により相殺し、有効誘電体部1となる第1誘電体グリーンシートの焼成温度に対する収縮曲線に近づけることが可能になる。

#### 【0041】

こうして焼成収縮開始温度の違いによる有効誘電体部1と外部カバー誘電体層

3 間の界面に発生する歪みを抑制して、界面の剥離及びその近傍に発生する内部電極層 9 と誘電体セラミック層 7 間のデラミネーションを防止できる。

【0042】

また、本発明の製法では、前記第 1 誘電体グリーンシートおよび第 2 誘電体グリーンシートを構成する誘電体粉末の平均粒径  $DG1$ 、 $DG2$  が  $0.5\mu m$  以下、特に、 $0.4\mu m$  であることがより望ましい。

【0043】

一方、ガラス粉末の平均粒径は  $0.3\sim 1.2\mu m$ 、特に、 $0.4\sim 0.8\mu m$  の範囲であることがより望ましい。尚、本発明での誘電体粉末の平均粒径はスラリー調整後の平均粒径をいう。また、本発明における誘電体粉末の平均粒径は粒度分析における 50% 累積値 ( $D50$ ) である。

【0044】

また、本発明における前期第 1 誘電体グリーンシートの厚みは  $8\mu m$  以下、特に、 $6\mu m$  以下、さらには  $4\mu m$  以下であることがより望ましい。

【0045】

さらに積層数は 100 層以上、特に、150 層以上、さらには 200 層以上であることがより望ましい。

【0046】

次に、前記第 1 誘電体グリーンシート上に、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Ag$ 、 $Ag-Pd$  などの群から選ばれる少なくとも 1 種の金属粉末を含有する導電ペーストを印刷し、乾燥することにより内部電極パターンが形成された第 1 誘電体グリーンシートを作製する。内部導体パターンの厚みは  $5\mu m$  以下、特に、 $3\mu m$  以下であることがより望ましい。そしてこのように内部導体パターンを薄層化するための金属粉末の平均粒径は  $0.2\sim 0.5\mu m$  が好ましい。

【0047】

また、近年の積層型電子部品の高積層化において、内部電極パターンの附設されていない部分は、内部電極パターンの厚みによる段差として積層型電子部品に多大な構造欠陥の影響を及ぼすことから、これを回避するために前記第 1 誘電体グリーンシートの内部電極パターンを除く部分に、この第 1 誘電体グリーンシー

トと同組成の誘電体セラミックペーストを印刷してセラミックパターンを形成することが好ましい。

#### 【0048】

次に、前記した内部電極パターンを附設した第1誘電体グリーンシートを複数枚積層して、焼成後に静電容量を発現する有効積層体を形成し、次に、この有効積層体の上下両面側に、外部カバー層となる第2誘電体グリーンシートを複数枚積層して熱圧着して積層体を形成する。次いで、この積層体を所望のサイズに切断した後、個々の未焼成であるコンデンサ本体成形体を得る。

#### 【0049】

この後、上記未焼成のコンデンサ本体成形体を、所定の条件下で焼成してコンデンサ本体を得る。

#### 【0050】

次に、図1に示すように、このコンデンサ本体の内部電極層9が導出された端面に外部電極ペーストを付着、焼付けし、外部電極の附設された積層セラミック電子部品を得る。

#### 【0051】

##### 【実施例】

次に本発明における実施例を以下に示す。まず、第1誘電体グリーンシート用のセラミックスラリに用いるセラミック粉末として、平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ のBaTiO<sub>3</sub>粉末を用い、焼結助剤として平均粒径が $0.6\mu\text{m}$ のSiO<sub>2</sub>を主成分とするガラス粉末を用いた。セラミックスラリの溶媒としてトルエンとエタノールを1:1の重量比で混合した混合溶媒に、ポリビニールブチラール、可塑剤を溶解させたバインダ溶液に、BaTiO<sub>3</sub>粉末とガラス粉末を所定の混合比で調整し、ボールミルにより分散させてセラミックスラリを調製した。このセラミックスラリを用いて、PET等のキャリアフィルム上にドクターブレード法で、 $3\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ の厚みの第1誘電体グリーンシートを作製した。

#### 【0052】

一方、第2誘電体グリーンシート用のセラミックスラリとしては、表1に示すように、上記第1誘電体グリーンシート用のセラミックスラリ中の誘電体粉末よ

りも平均粒径が大きくかつガラス粉末量を多くして、他は上記作製方法にてセラミックスラリを作製した。作製したセラミックスラリを用いて、前記キャリアフィルム上にドクターブレード法で  $10\ \mu\text{m}$  の外部カバー層用第 2 誘電体グリーンシートを作製した。なお、粉碎混合するスラリの調整条件が両シートとも同じ条件とした。調製したスラリの構成内容を表 1 に示した。

#### 【0053】

次に、各厚みの第 1 誘電体グリーンシートに Ni を含有する導体ペーストを塗布して内部電極パターンを形成し、内部導体パターンが形成された第 1 誘電体グリーンシートをキャリアフィルムから剥離し、これを 300 層積層し、その上下に各ガラス含有量の外部カバーシートを上下面に各 20 層積層して本発明の積層体を作製した。内部導体の厚みは各々グリーンシート厚みの 0.5 倍となる厚みに調整した。

#### 【0054】

次に、この積層体を切断し、コンデンサ本体成形体を作製し、脱脂処理後、還元雰囲気にて焼成を行いコンデンサ本体を得た。各第 1 誘電体グリーンシートおよび第 2 誘電体グリーンシートの組み合わせを表 1 に示した。

#### 【0055】

次に、このコンデンサ本体の両端面に外部電極ペーストを塗布し、焼き付けて外部電極を形成し、縦  $3.2\ \text{mm}$  × 横  $2.5\ \text{mm}$  サイズの積層セラミックコンデンサを作製した。

#### 【0056】

誘電体セラミック層および外部カバー誘電体層を構成する磁器組成の評価として磁器組織の電子顕微鏡の観察を行い、主結晶相である BaTiO<sub>3</sub> を含む結晶相の平均粒径と 2 次相である粒界及び 3 重点粒界の体積比率の差を求めた。本発明においては、用いた第 1 および第 2 誘電体グリーンシートにそれぞれ用いた各誘電体粉末比とガラス量比が焼成後においても反映されていた。

#### 【0057】

また構造欠陥の評価として、積層セラミックコンデンサ 100 個中に発生するデラミネーションの発生率を求めた。また積層セラミックコンデンサの信頼性の

評価として、85℃、64Vでの300個の48時間後の故障率、及び、温度差280℃での半田耐熱衝撃試験を行い100個中のクラック発生率を求めた。

### 【0058】

一方、比較例として、第1誘電体グリーンシートおよび第2誘電体グリーンシート中に含まれるガラス成分含有量がそれぞれ等しい誘電体グリーンシートを用いて、同様の積層セラミックコンデンサを作製し、同様の評価を行った。以上の結果を表1に示した。

### 【0059】

【表1】

試料N o.	第1誘電体 グリーンシート 厚み(μm)	平均粒径 比*2	2次相比 *2	デラミネーショ ン 発生率(%)	半田耐熱衝撃 クラック発生率 数 個
* 1	3	1.3	1	85	5/100
2	3	1.05	1.01	10	3/100
3	3	1.1	1.01	5	0/100
4	3	1.2	1.05	0	0/100
5	3	1.3	1.1	0	0/100
6	3	1.3	1.2	0	0/100
7	3	1.3	1.3	0	0/100
8	3	1.3	1.4	0	0/100
9	3	1.4	1.4	0	0/100
10	3	1.4	1.4	0	0/100
11	6	1.5	1.35	0	0/100
12	6	1.5	1.4	0	0/100
13	6	1.5	1.45	0	0/100
14	8	1.5	1.5	0	1/100
* 15	3	1.0	1.0	100	—

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

\*2: 外部カバー誘電体層/誘電体セラミック層の関係における比率

### 【0060】

表1の結果から明らかなように、外部カバー誘電体層を構成する主結晶相の平均粒径が有効誘電体部を構成する誘電体セラミック層よりも大きくかつ2次相量が多い試料No. 2～14では、外部カバー誘電体層と有効誘電体部間に発生する焼成開始温度の差に起因する歪みによる剥離または有効誘電体部間に発生する



クラックやデラミネーションが焼成後で10%以下、半田耐熱衝撃試験後に3%以下であった。

#### 【0061】

特に、外部カバー誘電体層の主結晶相の平均粒径が誘電体セラミック層の主結晶相の平均粒径の1.1～1.5倍かつ2次相量を1.01～1.5倍とした試料No. 3～14では、焼成後のクラック、デラミネーションの発生が5%以下、半田耐熱衝撃試験後が1%以下であった。

#### 【0062】

一方、比較例として、外部カバー誘電体層および誘電体セラミック層の平均粒径とガラス量を同じか、若しくは、外部カバー誘電体層または誘電体セラミック層のいずれかの平均粒径もしくはガラス量を同じとした試料No. 1および15では、焼成後において全ての積層セラミックコンデンサの外部カバー誘電体層と誘電体セラミック層との界面にデラミネーションが発生していた。

#### 【0063】

##### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の積層セラミックコンデンサおよびその製法によれば、外部カバー誘電体層の主結晶の平均粒径を有効誘電体部の主結晶の平均粒径よりも大きくしかつ2次相量についても外部カバー誘電体層側を有効誘電体部側よりも多くすることにより、外部カバー誘電体層と有効誘電体部の最終的な焼成収縮差を小さくすることができるとともに、用いる誘電体粉末の平均粒径を大きくしても収縮開始温度の高温側へのずれを小さくして外部カバー誘電体層と有効誘電体部間に発生する内部応力を低減することができ、こうして薄層、高積層化した積層セラミックコンデンサに発生するクラックやデラミネーションを抑制できる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の積層セラミックコンデンサを示す概略断面図である。

##### 【図2】

本発明の有効誘電部と外部カバー誘電体層間の拡大断面図である。

## 【図 3】

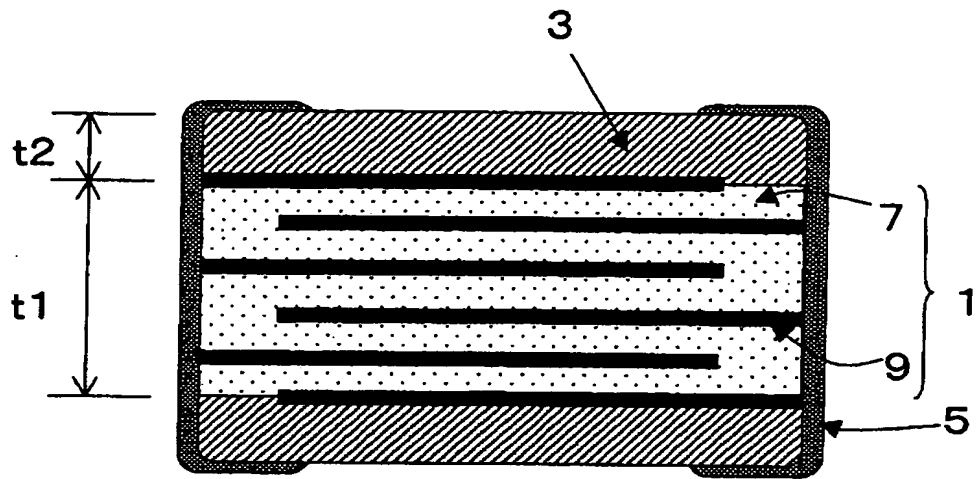
外部カバー誘電体層が有効誘電体部に比較して収縮した従来の積層セラミックコンデンサの概略断面図である。

## 【符号の説明】

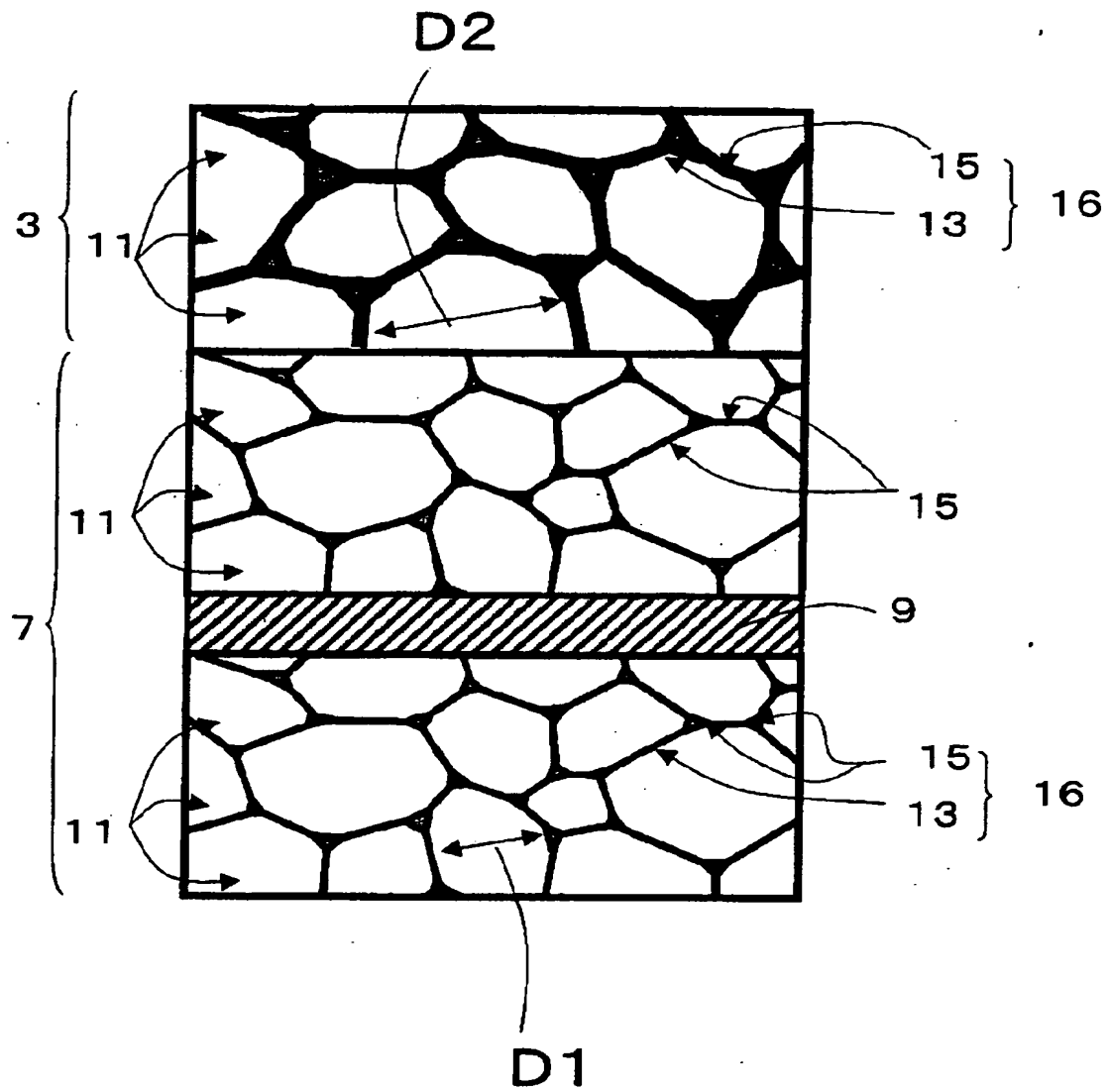
- 1 有効誘電体部
- 3 外部カバー誘電体層
- 5 外部電極
- 7 誘電体セラミック層
- 9 内部電極層
- 11 主結晶相
- 13 粒界
- 16 2次相
- D1、D2、DG1、DG2 平均粒径
- M1、M2 ガラス量
- MG1、MG2 ガラス粉末量

【書類名】 図面

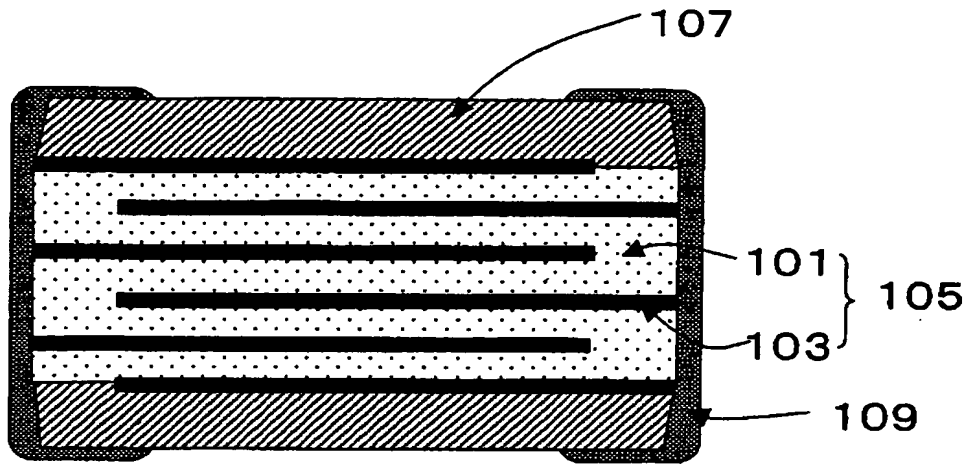
【図 1】



【図 2】



【図 3】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 本発明は、薄層、高積層化された積層セラミックコンデンサにおいて、用いる誘電体粉末の微粒化を行っても、焼成収縮差による外部カバー誘電体層と有効誘電体部間や有効誘電体部間のデラミネーションの無い積層セラミックコンデンサおよびその製法を提供する

**【解決手段】** 前記外部カバー誘電体層 3 中の前記主結晶相 11 の平均粒径  $D_2$  が前記誘電体セラミック層 7 中の前記主結晶相 11 の平均粒径  $D_1$  よりも大きく、かつ、前記外部カバー誘電体層 3 中の前記 2 次相量  $M_2$  が前記誘電体セラミック層 7 中の前記 2 次相量  $M_1$  よりも多い。

**【選択図】** 図 2

特願 2 0 0 3 - 1 5 1 1 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 6 3 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市山科区東野北井ノ上町 5 番地の 2 2

氏 名

京セラ株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 8 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

氏 名

京セラ株式会社